

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/6903

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて る事項と同一であることが証明する。

出 集 年 月 日 Date of Application:

1999年12月24日

FKI

出 願 番 号 Application Number:

平成11年特許顯第367237号

half copy of the following apolication as

出 類 人 Applicant (s):

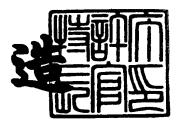
クラリアント ジャパン 株式会社

097857553

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年11月10日

特許庁長官 Commissioner, Patent Office 及川耕





【書類名】

特許願

【整理番号】

K99064

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

G03F = 7/004

株式会社内

【氏名】

髙橋 修一

【特許出願人】

【識別番号】

397040605

【氏名又は名称】 クラリアント ジャパン

【代理人】

【識別番号】

100108350

【弁理士】

【氏名又は名称】

鐘尾 宏紀

【選任した代理人】

【識別番号】

100091948

【弁理士】

【氏名又は名称】 野口 武男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 045447

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

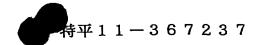
明細書 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9715406

【プルーフの要否】





【書類名】 明細書

【発明の名称】 感光性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

Same

つキノンジアジド基を含む感光剤の量が、感光性樹脂組成物中の樹脂成分100 重量部に対し1~20重量部であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項2】感光性樹脂組成物中の樹脂成分が、ノボラック樹脂と、ポリアクリル酸エステルおよびポリメタクリル酸エステルから選ばれる少なくとも一種とを含むことを特徴とする請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】感光性樹脂組成物中の樹脂成分が、ノボラック樹脂と、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルから選ばれる少なくとも二種の単量体から得られる共重合体とを含むことを特徴とする請求項1記載の感光性樹脂組成物

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、感光性樹脂組成物、さらに詳細には半導体デバイス、フラットパネルディスプレー (FPD) の製造等に好適な感光性樹脂組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】

LS1などの半導体集積回路や、FPDの表示面の製造、サーマルヘッドなどの回路基板の製造等を初めとする幅広い分野において、微細素子の形成あるいは微細加工を行うために、従来からフォトリソグラフィー技術が用いられている。フォトリソグラフィー技術では、レジストパターンを形成するためにポジ型またはネガ型の感光性樹脂組成物が用いられる。これら感光性樹脂組成物の内、ポジ型感光性樹脂組成物としては、アルカリ可溶性樹脂と感光剤としてのキノンジアジド化合物を含有する組成物が広く用いられている。この組成物は、例えば「ノ

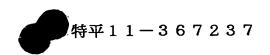


ボラック樹脂/キノンジアジド化合物」として、特公昭54-23570号公報 (米国特許第3,666,473号明細書)、特公昭56-30850号公報(米国特許第4,115,128号明細書)、特開昭55-73045号公報、特 開昭61-205933号公報等多くの文献に種々の組成のものが記載されてい

の観点からは、新しい樹脂の開発は勿論であるが、従来知られた樹脂の物性などを改善することにより、優れた特性を有する感光性樹脂組成物を得ることもなされている。例えば、特開昭60-140235号公報、特開平1-105243号公報には、ノボラック樹脂に、ある特有の分子量分布をもたせることにより、また特開昭60-97347号公報、特開昭60-189739号公報、特許第2590342号公報には、低分子量成分を分別除去したノボラック樹脂を用いることにより、優れた特性を有する感光性樹脂組成物を提供する技術が開示されている。また、ネガ型感光性樹脂組成物としては、ノボラック樹脂と架橋剤としてのアルコキシメチル化メラミン、酸発生剤としてのハロゲン化トリアジンとを組み合せたもの(特開平5-303196号公報)などが知られている。

[0003]

しかしながら、半導体素子の集積回路の集積度は、年々高まっており、半導体素子等の製造においては、サブミクロン以下の線幅のパターン加工が要求され、前記従来技術では十分に対応できなくなってきている。また、液晶ディスプレー (LCD) などの表示面の製造においてもマザーガラスの大型化とともに、高精細化も求められている。この高精細化のためには、感光性樹脂組成物に、優れた塗布性やプロセス条件への依存性の小ささ、レジストパターンの優れた線幅均一性などが要求される。上記塗布性の改善のための一手法としては、感光性樹脂組成物中に添加される界面活性剤の種類や量の検討が行われてきた。その他には、沸点、動粘度、蒸発速度を限定した溶剤を含む感光性樹脂組成物(特開平10-186637号公報)やプロピレングリコール、ジプロピレングリコールから選ばれた溶剤の検討が報告されている。また、このような微細な加工が要求される用途においては、解像力はもとより、良好なパターンの再現性も求められ、さら





には製造コストの面から、製造時のスループット(単位時間当たりの収量)の向上、感光性樹脂組成物の低コスト化が求められている。こうした状況下、感光性 樹脂組成物の高感度化および低コスト化は重要な課題となっている。

[0004]

によると、レジストの耐熱性が低下して、半導体デバイス等の製造工程において耐エッチング性が低下したり、現像性が悪化し、スカム(現像残り)が生じたり、残膜率が低下するなどの問題が生じる。これまでに、特定のフェノール化合物から誘導されたノボラック樹脂の分子量範囲を特定した混合樹脂を用いる技術(特開平7-271024号公報)、特定のフェノール化合物から誘導されたノボラック樹脂で分子量範囲、分散度が特定され、さらにフェノール性水酸基を有するポリヒドロキシ化合物を含有する技術(特開平8-184963号公報)、トリヒロドキシベンソフェノンのナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとトリヒドロキシベンソフェノンのナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとトリヒドロキシベンソフェノンをある一定の割合で混合する感光成分を用いる技術(特開平8-82926号公報)などが提案されている。しかしながら前記全ての要件が十分に満たされたものはなく、このためこれらの要件を満足させうる感光性樹脂組成物が望まれている。また、感光性樹脂組成物の低コスト化のためにも、単価の高い感光剤の添加量を減らすことが望まれているが、感光剤の添加量を減らすと上記したような問題が発生する。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】

上記のような状況に鑑み、本発明は、感光剤の含有量を従来より少量にしてもなお、高残膜性と高感度化を両立させることが実用上可能で、塗布性およびレジストパターンの線幅均一性に優れ、かつプロセス条件への依存性が小さく、良好なパターンを形成することができる感光性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

[0006]

【課題を解決するための手段】



特平11-36723

本発明者らは、鋭意研究、検討を行った結果、アルカリ可溶性樹脂およびキノンジアジド基を含む感光剤を含有する感光性樹脂組成物において、感光剤の量を従来より少量にした場合においても、アルカリ可溶性樹脂としてノボラック樹脂を用い、その分子量を従来感光性樹脂組成物に用いられているノボラック樹脂の分子量より小さいものを用いる。
というないため、本発明に至くなまり、というない。

すなわち、本発明は、アルカリ可溶性樹脂およびキノンジアジド基を含む感光 剤を含有する感光性樹脂組成物において、アルカリ可溶性樹脂が、ポリスチレン 換算重量平均分子量3,000~12,000のノボラック樹脂を少なくとも含 有し、かつキノンジアジド基を含む感光剤の量が、感光性樹脂組成物中の樹脂成 分100重量部に対し1~20重量部であることを特徴とする感光性樹脂組成物 に関する。

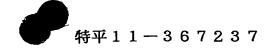
[0007]

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明においては、アルカリ可溶性樹脂としてポリスチレン換算重量平均分子量が3,000~12,000であるノボラック樹脂が用いられる。本発明において用いられるノボラック樹脂は、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド基を含む感光剤を含有する感光性樹脂組成物において用いられている従来公知のノボラック樹脂と同じものであってよい。本発明のノボラック樹脂は、公知のノボラック樹脂同様、例えば、種々のフェノール類の単独あるいはそれらの複数種の混合物をフォルマリンなどのアルデヒド類で重縮合する方法によって製造することができる。

[0008]

本発明のノボラック樹脂を構成するフェノール類としては、例えばフェノール、 $p-\rho$ レゾール、 $m-\rho$ レゾール、 $o-\rho$ レゾール、2, 3-ジメチルフェノール、<math>2, 4-ジメチルフェノール、<math>2, 5-ジメチルフェノール、<math>2, 6-ジメチルフェノール、<math>2, 4-iジメチルフェノール、2, 5-iジメチルフェノール、2, 3, 4-iリメチルフェノール、2, 3, 5-iリメチルフェノール、3, 4-iリメチルフェノール、4, 5-iリメチルフェノール、4, 5-iリメチルフェノール、メチレ





ーナフトール、βーナフトールなどが挙げられ、これらは単独でまたは複数の**海**合物として用いることができる。

[0009]

また、アルデヒド類としては、ホルマリンの他、パラホルムアルデヒデド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロアセトアルデヒドなどが挙げられ、これらは単独でまたは複数の混合物として用いることができる。

本発明の感光性樹脂組成物において用いられるノボラック樹脂の重量平均分子量は、ポリスチレン換算で3,000~12,000、より好ましくは4,000~10,000である。

[0010]

本発明においては、上記ポリスチレン換算重量平均分子量が3,000~12,000であるノボラック樹脂とともに、本発明の目的の達成を妨げない範囲において、従来公知の、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド基を含む感光剤を含有する感光性樹脂組成物において用いられているアルカリ可溶性樹脂を用いることができる。

[0011]

一方、本発明において、キノンジアジド基を含む感光剤は、感光性樹脂組成物中の樹脂成分100重量部に対し、従来普通に用いられている量より少ない量であって、実用上残膜率の低下を招くと考えられていた1~20重量部の量で用いられる。本発明においては、アルカリ可溶性樹脂としてポリスチレン換算重量平均分子量が3,000~12,000であるノボラック樹脂を用いるとともに、感光剤の量を上記の通りの量とすることによって、塗布性が改善され、それと同



マーンのプロセス依存性が小さく、優れた線幅均一性を示

時にレジストパターンのプロセス依存性が小さく、優れた線幅均一性を示す感光性樹脂組成物が得られる。しかし、感光性樹脂組成物中の樹脂成分として、ポリスチレン換算重量平均分子量が3,000~12,000であるノボラック樹脂を含むアルカリ可溶性樹脂のみを樹脂成分として用いる場合には、残膜性が悪く

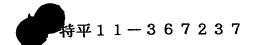
、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、アルキルまたは(置換)アリールアクリレート、アルキルまたは(置換)アリールメタクリレート、スチレン、アミノスチレン、Nービニルイミダゾール、Nービニルカルバゾール、2ービニルキノリン、ビニルシクロヘキサン、ビニルナフタレン、ビニルピリジン、Nービニルピロリドン、Nービニルフタルイミド等から選ばれる少なくとも二種のモノマーから得られる共重合体を用いることが望ましい。これら重合体は単独で用いられてもよいし、二種以上を併用してもよい。これら重合体の添加により、残膜性の問題を解決することができることは予想外のことである。第二樹脂成分としては、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステルなどの重合体、アルキルまたは(置換)アリールアクリレート、あるいはアルキルまたは(置換)アリールメタクリレートなどのアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルから選ばれる少なくとも二種の単量体から得られる共重合体、およびこれらの任意の混合物が特に好ましいものである。

[0012]

また、本発明において第二樹脂成分として用いられる重合体は、以下の溶解速度の算出方法で算出された2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に対する溶解速度が、1500A/分以下であることが好ましい。

(溶解速度の算出方法)

第二樹脂成分として用いられる重合体の溶液をシリコンウェハー上に回転塗布し、100 $\mathbb C$ 、90 $\mathbb D$ 間ボットプレートにてベーク後、約1.5 μ m厚の重合体膜を形成する。この時の重合体膜の膜厚 d_1 (A) を測定し、次いでこの重合体膜を 2.38 重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で、23 $\mathbb C$ 、60 $\mathbb D$ 間現像する。現像後、再度重合体の膜厚 d_2 (A) を測定し、現像前後の膜厚差





 (d_1-d_2) を溶解速度(A/分)とする。

[0013]

本発明において、第二樹脂成分として好ましく用いられるポリアクリル酸エステルあるいはポリメタクリル酸エステルとしては、具体的には、例えば次のよう

ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリn-プロピルアクリレート、ポリイソプロピルアクリレート、ポリn-ブチルアクリレート、ポリイソブチルアクリレート、ポリt-ブチルアクリレート、ポリn-ヘキシルアクリレート、ポリシクロヘキシルアクリレート、ポリベンジルアクリレート、ポリ2-クロルエチルアクリレート、ポリメチル- α -クロルアクリレート、ポリフェニル α -ブロモアクリレートなど

ポリメタクリル酸エステル:

ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリnープロピルメタクリレート、ポリイソプロピルメタクリレート、ポリnーブチルメタクリレート、ポリイソブチルメタクリレート、ポリtーブチルメタクリレート、ポリnーヘキシルメタクリレート、ポリシクロヘキシルメタクリレート、ポリベンジルメタクリレート、ポリフェニルメタクリレート、ポリ1ーフェニルエチルメタクリレート、ポリ2ーフェニルエチルメタクリレート、ポリジフェニルメチルメタクリレート、ポリジフェニルメチルメタクリレート、ポリプンタクロルフェニルメタクリレート、ポリナフチルメタクリレートなど

[0014]

上記第二樹脂成分をなす重合体あるいは共重合体の好ましい重量平均分子量は、ポリスチレン換算で2,000~80,000、より好ましくは5,000~40,000、さらに好ましくは7,000~15,000である。

これら重合体あるいは共重合体とノボラック樹脂との比は、重量比で、通常 1:100~10:100、好ましくは2:100~5:100である。

[0015]

本発明の感光性樹脂組成物において用いられるキノンジアジド基を含む感光剤





としては、従来公知のキノンジアジド基を含む感光剤の何れのものをも用いることができるが、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドやベンゾキノンジアジドスルホン酸クロリドのようなキノンジアジドスルホン酸ハライドと、この酸ハライドと縮合反応可能な官能基を有する低分子化合物または高分子化合物とを反

は、「一般」というでは、100mmの大角には、100mmでは、100mm

意水酸基が好適である

水電を含む低分子化合物としては、たとえばハイドロキノン、レゾルシン、2,4ージヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4ートリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,6ートリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,4'ートリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,4'ートリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'ーテトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',3,4,6'ーペンタヒドロキシベンゾフェノン等があげられ、水酸基を含む高分子化合物としては、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン等があげられる。これらキノンジアジド基を含む感光剤は、本発明においては、感光性樹脂組成物中の樹脂成分100重量部に対し、1~20重量部、好ましくは10~20重量部用いられる。なお、本発明において感光性樹脂組成物中の樹脂成分とは、感光性樹脂組成物中に存在するアルカリ可溶性樹脂、上記第二樹脂成分をも含む全樹脂を指すものである。

[0016]

本発明のアルカリ可溶性樹脂、第二樹脂成分並びに感光剤を溶解させる溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸メチル、乳酸エチル酸の乳酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチル



エチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、γ-ブチロラクトン等のラクトン類等をあげることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

本発明の見れ性制度成物には、必要なおもまれ、複名場がでよる。和工性剤

等を配合することができる。染料の例としては、メヂルバイオレット、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン等が、接着助剤の例としては、アルキルイミダゾリン、酪酸、アルキル酸、ポリヒドロキシスチレン、ポリビニルメチルエーテル、セーブチルノボラック、エポキシシラン、エポキシポリマー、シラン等が、界面活性剤の例としては、非イオン系界面活性剤、例えばポリグリコール類とその誘導体、すなわちポリプロピレングリコールまたはポリオキシエチレンラウリルエーテル、フッ素含有界面活性剤、例えばフロラード(商品名、住友3M社製)、メガファック(商品名、大日本インキ化学工業社製)、スルフロン(商品名、旭ガラス社製)、または有機シロキサン界面活性剤、例えばKP341(商品名、信越化学工業社製)がある。

[0018]

【実施例】

以下に本発明をその実施例をもって説明するが、本発明の態様はこれらの実施 例に限定されるものではない。

[0019]

実施例1

重量平均分子量がポリスチレン換算で 6,000のノボラック樹脂と重量平均分子量がポリスチレン換算で 10,000のポリtーブチルメタクリレート(PtBMA)との100:3の混合比からなる混合物 100重量部、および 2,3,4,4'ーテトラヒドロキシベンゾフェノンと 1,2ーナフトキノンジアジドー 5ースルフォニルクロライドのエステル化物 19重量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、これに、回転塗布の際にレジスト膜上にできる放射状のしわ、いわゆるストリエーションを防止するため、更にフ



ッ素系界面活性剤、フロラード-472 (住友3M社製)を300ppm添加して攪拌した後、0.2μmのフィルターでろ過して、本発明の感光性樹脂組成物を調整した。この感光性樹脂組成物の感度および塗布性を、以下のようにして測定した。結果を表1および表2に示す。

(Plantage of Sontage)

[0021]

(塗布性)

感光性樹脂組成物をクロム膜付ガラス基板(360mm×465mm)上に回転塗布し、100℃、90秒間ホットプレートにてベーク後、1.5μm厚のレジスト膜を得る。次に、塗布性(膜厚均一性)を確認するために面内の600点の膜厚測定を行い、面内最大膜厚差(r)および標準偏差(σ)を測定する。

[0022]

比較例1

重量平均分子量がポリスチレン換算で15,000のノボラック樹脂を用いる こと以外は実施例1と同様に行い、表1および表2の結果を得た。

[0023]

比較例2

重量平均分子量がポリスチレン換算で10,000のノボラック樹脂を100 重量部とし、3,4,4'ーテトラヒドロキシベンゾフェノンと1,2ーナフト キノンジアジドー5ースルフォニルクロライドのエステル化物の添加量を25重 量部とすること以外は実施例1と同様に行い、表1および表2の結果を得た。



[0024]

【表1】

表 1

_									,
Į.	11/1/6	AST MINE	協用の	据光剂力	_				
	A KAR	重量成	5分子鱼		95℃	10υτ	1,50	2/5/1.01 (95)	, <u>{</u>
	実施例1	100:3	6, 000	19	17. 0	21. 2	23. 4	4.9	ļ .
	比較例1	100:3	15, 000	19	26. 3	30. 3	34. 0	7.7	
	比較例2	100:0	10,000	25	16. 0	20. 4	23. 4	7.4	

[0025]

【表2】

表 2

	塗布性			
	r (Å)	σ (Å)		
実施例1	350	60.0		
比較例1	570	111.0		
比較例2	640	127.0		

[0026]

実施例、比較例で得られたレジストパターンは、何れにもスカムは認められず、レジストパターンの形状も良好であった。しかしながら上記表1および表2から明らかなように、塗布性、ベーク条件による感度差△S(ベーク温度105℃としたときの感度とベーク温度95℃としたときの感度の差)、すなわちプロセス条件によるレジストパターンの線幅均一性に関し、本発明の感光性樹脂組成物は、比較例の感光性樹脂組成物に比べきわめて良好である。これが、アルカリ可溶性樹脂の主な構成要素であるノボラック樹脂の分子量を小さくすること、および感光剤の添加量を少なくすることによってはじめて達成されることも、表1および表2から明らかである。また△Sが小さいということは一定露光量のもと、



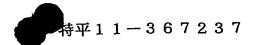
同一基板内で温度分布などにより温度差が生じた場合も所望のレジストパターンの寸法の変動が小さい、すなわち線幅均一性が優れていることになる。したがって、本発明の感光性樹脂組成物により、高感度化、塗布性の改善、プロセス依存性の改善そしてレジストパターンの線幅均一性の向上を図ることができることが

これらの特性は、特に高精細な液晶、スプルーの製造のためには欠け

[0027]

【発明の効果】

以上述べたように、本発明により、高残膜性および高感度化を両立させることが実用上可能で、さらに塗布性およびレジストパターンの線幅均一性に優れ、プロセス依存性の小さい感光性樹脂組成物を得ることができる。





【書類名】要約書

【要約】

【目的】高残膜性および高感度化を両立させることが実用上可能で、さらに塗 布性およびレジトアナーン〇線幅均一性に優れ、プロヤス依存性の小さい感光性

【構成】アルガリ可溶性樹脂もよび、テンシアント基を含む感光剤を含有す

感光性樹脂組成物において、アルカリ可溶性樹脂がポリスチレン換算重量平均分子量3,000~12,000のノボラック樹脂を含有し、かつキノンジアジド基を含む感光剤がアルカリ可溶性樹脂100重量部に対し1~20重量部である感光性樹脂組成物。





認定・付加情報

特許出願の番号 受付番号 書類名 担当官の 平成11年 特許顯 第367237号 59901262955 特許願

第一担当。原 平成 1

O HAN Y IN THE PROPERTY OF THE

<認定情報・付加情報> ---【提出日】

平成11年12月24日



出願人履歴情報

加加拉

(597040605)

変更年月日 1998年 5月 7日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都文京区本駒込二丁目28番8号 文京グリーンコート

センターオフィス9階

氏 名 クラリアント ジャパン 株式会社

and the first of the sould be the contraction of the sould be a so

The same of